

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010621134 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-118087/199613

XRPX Acc No: N96-098762

**Liquid jet head for printer ejecting ink through fine nozzle - has single crystal silicon substrate with ink chamber with vibrating diaphragm charged by piezoelectric film between two electrodes, deflection of film discharges ink as diaphragm flexes**

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH )

Inventor: HASEGAWA K; SHIMADA M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
✓JP 698490	A2	19960228	EP 95113333	A	19950824	199613 B
✓JP 8112896	A	19960507	JP 95214600	A	19950823	199628
EP 698490	A3	19970305	EP 95113333	A	19950824	199717
US 5719607	A	19980217	US 95518653	A	19950824	199814
EP 698490	B1	19990616	EP 95113333	A	19950824	199928
DE 69510284	E	19990722	DE 610284	A	19950824	199935
			EP 95113333	A	19950824	
JP 3381473	B2	20030224	JP 95214600	A	19950823	200317

Priority Applications (No Type Date): JP 94201086 A 19940825

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; US 5325012; US 5530465; WO 9322140

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 698490	A2	E	17	B41J-002/045	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
JP 8112896	A		11	B41J-002/045	
EP 698490	A3			B41J-002/045	
US 5719607	A		14	B41J-002/045	
EP 698490	B1	E		B41J-002/045	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
DE 69510284	E			B41J-002/045	Based on patent EP 698490
JP 3381473	B2		11	B41J-002/045	Previous Publ. patent JP 8112896

Abstract (Basic): EP 698490 A

The liquid jet head includes a single crystal silicon substrate with a liquid ink chamber, for keeping the liquid, and communicating with a nozzle. In the chamber is a silicon compound vibrating diaphragm (202) with a piezoelectric film sandwiched by two electrodes.

A crystal phase tantalum oxide layer (203) is located between the diaphragm and the lower electrode. The diaphragm deflects driven by the piezoelectric film causing ink to be ejected through the nozzle. The film is 1 or more micrometre thick, and the tantalum layer 1,100 angstroms or more.

ADVANTAGE - Highly reliable even though produced at high yield. Prevents formation of cavities in silicon dioxide layer, and exfoliation between electrode and layer adjacent to it.

Dwg.2/8

Abstract (Equivalent): US 5719607 A

The liquid jet head includes a single crystal silicon substrate with a liquid ink chamber, for keeping the liquid, and communicating with a nozzle. In the chamber is a silicon compound vibrating diaphragm (202) with a piezoelectric film sandwiched by two electrodes.

A crystal phase tantalum oxide layer (203) is located between the diaphragm and the lower electrode. The diaphragm deflects driven by the piezoelectric film causing ink to be ejected through the nozzle. The

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-112896

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

B 4 1 J 2/045  
2/055  
2/16

B 4 1 J 3/04

1 0 3 A

1 0 3 H

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-214600

(22) 出願日 平成7年(1995)8月23日

(31) 優先権主張番号 特願平6-201086

(32) 優先日 平6(1994)8月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 長谷川 和 正

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 島 田 勝 人

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

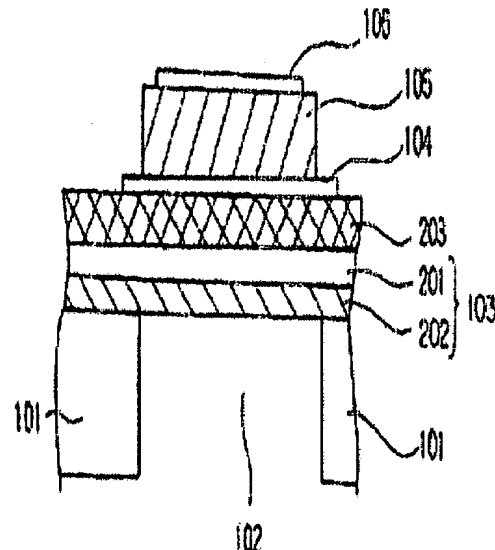
(74) 代理人 弁護士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体噴射ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 二酸化珪素層における空洞の形成および電極の隣接する層からの剥離がなく、信頼性が高く、かつ性能に優れた液体噴射ヘッドおよびその製造法の提供。

【解決手段】 珪素基板上に厚さ1100オングストローム以上のタンタル層を介して圧電素子を設け、さらにこの圧電素子においてタンタル層と電極間または電極と圧電膜の間に酸化チタンまたはその合金の酸化物の層を設ける。



【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】液体を微細なノズルより噴射させる噴射ヘッドであって、  
該ヘッドが、  
-噴射すべき液体を保持するための液室が形成された単結晶珪素基板と、  
-前記液室に連通するノズルと、  
-前記液室上に形成された振動板と、  
-前記振動板上に形成された、鉛を含有してなる圧電膜とその圧電膜を挟む下電極と上電極とからなる圧電素子と、そして  
-前記振動板と前記下電極との間に設けられた、酸化タンタルを含んでなるタンタル層とを備えてなり、  
前記圧電素子を駆動し振動板をたわませて液室の体積を変化させることにより、前記液室内にある液体をノズルを介して外部に噴射させるものであり、  
前記圧電膜の厚さが1 $\mu$ m以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100 $\text{\AA}$ 以上である、液体噴射ヘッド。
- 【請求項 2】前記振動板が珪素、珪素化合物、シリコンア、アルミナ、または酸化シリコンからなる、請求項 1記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 3】前記タンタル層が、酸化タンタルと、 $\text{TePbOx}$ の組成式で表される酸化物との結晶相が混在している状態の層である、請求項 1または2記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 4】前記下電極と前記タンタル層との間に第一の中間層が設けられてなり、該第一の中間層が、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなるか、またはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなるものである、請求項 1または2記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 5】前記第一の中間層の厚さが500 $\text{\AA}$ 以下である、請求項 4記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 6】前記白金族が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金からなる群から選択されるものである、請求項 4記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 7】前記下電極と前記圧電膜との間に第二の中間層が設けられてなり、該第二の中間層が、酸化チタンを含んでなるか、またはタンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなるものである、請求項 1または2記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 8】前記第二の中間層の厚さが200 $\text{\AA}$ 以下である、請求項 7記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 9】前記圧電膜の結晶組織が、一様な球形の結晶粒により構成されてなるものである、請求項 7または8に記載の液体噴射ヘッド。
- 【請求項 10】液体を微細なノズルより噴射させる噴射

ヘッドに用いられる圧電素子が形成された珪素基板の製造法であって、

- (a) 単結晶珪素基板上に振動板を形成する工程と、  
(b) 該振動板上に金属タンタル層と、下電極と、そして圧電膜前駆体とを順に積層して形成する工程と、  
(c) 得られた単結晶珪素基板を酸素を含む雰囲気下で加熱し、前記圧電膜前駆体を結晶化させ圧電膜を形成する工程と、  
(d) 前記圧電膜上に上電極を形成する工程とを含んでなり、前記圧電膜を形成する工程後の圧電膜の厚さが1 $\mu$ m以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100 $\text{\AA}$ 以上である、方法。
- 【請求項 11】前記工程 (b) において、金属タンタル層上に第一の中間層がさらに積層され、該第一の中間層の上に下電極が積層され、ここで、前記第一の中間層が、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステン、もしくはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなるか、またはタンタルと白金族またはチタンとの合金、ならびにチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層である、請求項 10記載の方法。
- 【請求項 12】積層される前記第一の中間層が酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなるものである場合その厚さが500 $\text{\AA}$ 以下であり、積層される前記第一の中間層がチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層である場合その厚さが200 $\text{\AA}$ 以下である、請求項 11記載の方法。
- 【請求項 13】前記工程 (b) において、下電極上に第二の中間層がさらに積層され、該第二の中間層の上に圧電膜前駆体が積層され、ここで、前記第二の中間層が、酸化チタンを含んでなるか、またはタンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなる層である、請求項 10記載の方法。
- 【請求項 14】積層される前記第二の中間層の厚さが200 $\text{\AA}$ 以下である、請求項 13記載の方法。
- 【請求項 15】請求項 1～9のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッドの製造法であって、  
請求項 10～14のいずれか一項に記載の方法によって得られた珪素基板の、形成された圧電膜の下部に対応する位置の珪素を除くことにより液室となる空間を形成する工程と、そして前記空間が形成された珪素基板と、第二の基板とを接合して、ノズルと、噴射されるべき液体を前記液室に供給する液体供給系とを前記液室に連通させながら前記液室となるべき空間を開じる工程とを含んでなる、方法。

【請求項 16】インクジェット記録に用いられる、請求項 1～9のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッド。

【請求項 17】請求項 1～9のいずれか一項に記載の液体噴射ヘッドを備えてなる、インクジェットプリンタ。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

発明の分野

本発明は、液体噴射記録装置に好適に用いられる液体噴射ヘッドに関し、とりわけインクジェット記録ヘッドとして利用可能な液体噴射ヘッドに関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録ヘッドに代表される液体噴射記録装置は、液室、ノズル、液体流路を有する液体噴射ヘッド、およびインク供給系を備え、液室内に満たされているインク組成物にエネルギーを与えることにより、液室内のインクをノズルより噴射させる。この噴射されたインク組成物を記録媒体に付着させて文字、画像情報などを記録する。インク組成物にエネルギーを与える手段としては、圧電素子を用いて液室内を加圧する手段、またはヒータを用いて液室内インクを加熱する手段が一般的に知られている。

【0003】圧電膜の組成は、一般に、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）を主成分とする二成分系またはPZTに第三成分を加えた三成分系とされている。

【0004】液体噴射ヘッドに应用可能と思われる圧電膜の例としては、特開平4-12678号公報に、鉛元素を含むラセミック基板を用い、この基板に第一の電極膜と、圧電膜と、第二の電極膜とが順次積層されて形成された、圧電／電歪膜型アクチュエータが開示されている。また、特開平5-97437号公報には、薄肉のセラミック基板と、このセラミック基板上に設けられた電極および圧電／電歪層とからなる圧電／電歪膜型素子が開示されている。これら公報記載の技術を用いて液体噴射ヘッドを形成する場合、特開平5-97437号公報に示されるように、基板薄肉部を振動板とし、その下部の空間を液室をとすればよい。

【0005】しかしながら、これら公報記載の素子はセラミック基板を用いているため、薄肉部の寸法や厚さを小さくするのが難しい。その結果、これら素子を用いて液体噴射ヘッドのノズルを高密度化し、高解像度の画像を実現することは一般に難しいといえる。更に、セラミック基板は高価であり、これらの素子は経済的にも有利とはいえない。

【0006】また、特開平5-47587号公報には、基板上に珪素を含有する導体からなる第一電極と、酸化タンタルを含んでなる第二電極と、白金電極と、誘電体膜と、上電極とを順次積層した構造の、薄膜キャパシタが開示されている。また、Japanese Journal of Applied

Physics Part 1, 1993, Vol. 32, No. 9B, 4144-4146)には、単結晶珪素基板上に、二酸化珪素層、タンタル層500オングストローム、チタン層500オングストローム、そして白金層2000オングストロームを積層し、さらにソルゲル法により形成された厚さ2300オングストローム程度のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）からなる圧電膜を有した素子が開示されている。

【0007】本発明者等は、これらの文献記載の素子を用いて液体噴射ヘッドの製造を試みた。その結果、しばしば振動板を構成する二酸化珪素層において空洞が形成されてしまうことを確認した。また、さらに場合によって電極とタンタル層との間、さらには電極と圧電膜との間で電極層の剥離が観察された。これらは、液体噴射ヘッドの製造の歩留まりを下げ、また液体噴射ヘッドの信頼性を損なうものである。

【0008】

【発明の概要】本発明者等は、今般、上記した振動板を構成する二酸化珪素における空洞の形成がタンタル層の膜厚を制御することで抑制できることを見出した。また、本発明者等は上記電極の隣接する層からの剥離を特定の層を介在させることで抑制できることを見出した。

【0009】従って、本発明は、信頼性が高く、かつ性能に優れた液体噴射ヘッドの提供をその目的としている。

【0010】またさらに、本発明は、高い歩留まりで液体噴射ヘッドが製造できる液体噴射ヘッドの製造法の提供をその目的としている。

【0011】そして、本発明による液体を微細なノズルより噴射させる噴射ヘッドは、

—噴射すべき液体を保持するための液室が形成された単結晶珪素基板と、

—前記液室に連通するノズルと、

—前記液室上に形成された振動板と、

—前記振動板上に形成された、鉛を含有してなる圧電膜とその圧電膜を挟む下電極と上電極とからなる圧電素子と、そして

—前記振動板と前記下電極との間に設けられた、酸化タンタルを含んでなるタンタル層とを備えてなり、前記圧電素子を駆動し振動板をたわませて液室の体積を変化させることにより、前記液室内にある液体をノズルを介して外部に噴射させるものであり、前記圧電膜の厚さが1μm以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100オングストローム以上であるもの、である。

【0012】また、本発明による液体噴射ヘッドは、上記液体噴射ヘッドのタンタル層と下電極との間または下電極と圧電膜との間に中間層をさらに設けてなるもの、である。

【0013】また、本発明による上記液体噴射ヘッドに用いられる圧電素子が形成された珪素基板の製造法であって、(a)単結晶珪素基板上に振動板を形成する工程

と、(b) 該振動板上に金属タンタル層と、下電極と、そして圧電膜前駆体とを順に積層して形成する工程と、(c) 得られた単結晶珪素基板を酸素を含む雰囲気下で加熱し、前記圧電膜前駆体を結晶化させ圧電膜を形成する工程と、(d) 前記圧電膜上に上電極を形成する工程とを含んでなり、場合により上記工程(b)においてタンタル層と下電極との間または下電極と圧電膜前駆体との間に中間層を形成し、かつ前記圧電膜を形成する工程後の圧電膜の厚さが1 $\mu$ m以上であり、かつ前記タンタル層の厚さが1100オングストローム以上であるもの、である。

【0014】さらに、本発明による液体噴射ヘッドの製造法は、上記方法によって得られた珪素基板の、形成された圧電膜の下部に対応する位置の珪素を除くことにより液室となる空間を形成する工程と、そして前記空間が形成された珪素基板と、第二の基板とを接合して、ノズルと、噴射されるべき液体を前記液室に供給する液体供給系とを前記液室に連通させながら前記液室となるべき空間を開じる工程とを含んでなるもの、である。

【0015】

【発明の具体的説明】

液体噴射ヘッド

本発明による液体噴射ヘッドを図面を用いて説明する。なお、図中において、膜の厚さおよび広さは説明のための拡大または縮小されており、各寸法の比は正確なものではない。

【0016】図1は、本発明の実施例における液体噴射ヘッドの斜視図である。単結晶珪素からなる第一の基板101には、液室102となる空間が設けられてなり、この液室102上に、まず、振動板103としての振動主板202および酸化珪素層201と、さらに酸化タンタルを含有したタンタル層203とが形成されてなる。さらにこのタンタル層203の上に圧電素子が形成され、この圧電素子は、下電極104と、圧電膜105と、上電極106とからなる。第一の基板101は、液体流路108が形成された第二の基板107を接合され、この接合部分にはノズルとしての開口部109が、液室102と液体流路108を介して連通して形成されてなる。

【0017】さらに図1の液体噴射ヘッドの第一の基板101およびその上に設けられた層構造の拡大断面図が図2である。

【0018】この液体噴射ヘッドは次のように動作する。電圧が下電極104と上電極106との間に印加されると、下電極104と、圧電膜105と、上電極106とよりなる圧電素子および振動板103が変形してたわみ、液室102の体積を減少させる。その結果、液室102内に充填している液体が液体流路108へ押し出れ、ノズル109より液体が噴射される。

【0019】本発明においては、上記圧電膜105が鉛

を含有してなる圧電膜であり、かつその膜厚が1 $\mu$ m以上、より好ましくは1~5 $\mu$ mの範囲とされてなる。さらに、本発明においては、上記タンタル層203の厚さが1100オングストローム以上、好ましくは1200~10000オングストローム程度、より好ましくは1200~3000オングストロームとされてなる。圧電膜の膜厚を1 $\mu$ m以上とすることで、高密度の液体噴射が可能な液体噴射ヘッドが得られる。例えば、インクジェット記録方法において高解像度(例えば360dpi以上)の印字が可能となる液体噴射ヘッドが得られる。さらに、本発明者らの実験によれば、タンタル層203の膜厚が1100オングストローム以上とされた結果、振動板103中における空洞の発生を有効に阻止できることが分かった。

【0020】本発明において、鉛を含有してなる圧電膜としては、鉛を18原子数% (atomic %) 以上、より好ましくは20原子数%以上含んでなるものが好ましい。圧電膜の好ましい例としては、チタン酸鉛、およびいわゆる二成分系とよばれるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を主成分とするものが挙げられる。より好ましい具体例としては、下記の式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

【0021】 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 + YPbO$   
(ここで、 $0.40 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq Y \leq 0.3$ である)

また、本発明による薄膜圧電体素子は、いわゆる三成分系とよばれる、上記PZTに第三成分(例えば、マグネシウムニオブ酸鉛)が更に加えられたものであってもよい。三成分系の好ましい具体例としては、下記の式で表わされるものが挙げられる。

【0022】 $PbTi_aZr_b(AgBh)cO_3 + ePbO + (fMgO)n$

(ここで、Aは、Mg、Co、Zn、Cd、Mn、およびNiからなる群から選択される2価の金属またはSb、Y、Fe、Sc、Yb、Lu、In、およびCrからなる群から選択される3価の金属を表し、Bは、Nb、Ta、およびSbからなる群から選択される5価の金属またはWおよびTeからなる群から選択される6価の金属を表し、また $a+b+c=1$ 、 $0.35 \leq e \leq 0.55$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.15$ 、 $g=h=1/2$ 、そして $n=0$ であるが、但し、Aが3価の金属を表し、かつBが6価の金属を表すことはなく、またAが2価の金属を表し、かつBが5価の金属を表す場合、 $e$ は $1/3$ を表し、 $h$ は $2/3$ を表し、またAがMgを表し、BがNbを表す場合に限り、 $n$ は1を表す。) 三成分系のより好ましい具体例としては、AがMgを表し、BがNbを表し、 $e$ が $1/3$ を表し、そして $h$ が $2/3$ を表すものが挙げられる。

【0023】上記の組成においても、上記したように、

鉛Pbはその組成中の18原子数%以上含んでなるのが好ましく、より好ましくは20原子数%以上である。

【0024】さらに、AがMgを表し、BがNbを表すとき、MgOが上記範囲にあることで、熱処理中のPbOの蒸発を防ぎ、またSi基板との反応を抑制する。さらに、MgOの存在は圧電特性を向上させるペロブスカイト相を安定化する。

【0025】さらに、これら二成分系および三成分系のいずれにあっても、その圧電特性を改善するために、微量のBa、Sr、La、Nd、Nb、Ta、Sb、Bi、W、Mo、Ca、などが添加されてもよい。とりわけ、三成分系にあつては0.10モル%以下のSr、Baの添加が圧電特性の改善にとり好ましい。また、三成分系にあつては0.10モル%以下のMn、Niの添加がその焼結性を改善するので好ましい。

【0026】本発明において振動体は珪素または珪素化合物から構成されるのが好ましい。図1に示される態様において、振動板103は酸化珪素層201および振動基板202とから構成されてなる。振動基板202の好ましい例としては、珪素にホウ素をドーピングして得られた層が挙げられる。ホウ素のドーピングの量としては $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度が好ましく、またその厚さは0.2~3 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは0.5~1 $\mu\text{m}$ 程度である。また、本発明の別の好ましい態様によれば、振動板はジルコニア、アルミナ、窒化ジルコニウムから形成されてもよい。また、これら材質の層を珪素または珪素化合物の層上に積層して振動板と形成されてもよい。

【0027】また、酸化珪素層201の厚さは約1.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは約0.5 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0028】また、酸化タンタルを含有したタンタル層203とは、好ましくは酸化タンタルと、 $\text{TaPb}_2\text{O}_x$ の組成式で表される酸化物との結晶相が混在している状態の層である。酸化タンタルは二酸化タンタル、五酸化タンタル、およびそれらの相が混合しているものであつてもよいが、好ましくは五酸化タンタルである。このタンタル層は後記するように、圧電膜前駆体を焼結する前は好ましくは金属タンタル層として形成される。そして、圧電膜前駆体を酸素を含む雰囲気中で焼結する際に、金属タンタルは酸化され、かつ圧電膜前駆体から拡散してきた鉛によって、酸化タンタルと、 $\text{TaPb}_2\text{O}_x$ の組成式で表される酸化物へと変換される。この焼結の過程の前後で、タンタル層はその膜厚を増加させる。本発明において、タンタル層の厚さが1100オングストローム以上であるとは、圧電膜の結晶化が終了した後の厚さを意味する。そしてこの結晶化後の厚さが1100オングストローム以上となるようなタンタル層を設けることで、上記したような二酸化珪素層において観察された空洞の発生が有効に阻止される。この理由は以下の

ように考えられるが、これによって本発明が限定的に解釈されることを意図するものではない。上記した酸化珪素層における空洞は、本発明者等のその形成過程の分析によると、結晶化過程において圧電膜前駆体から拡散してきた鉛が酸化珪素層に侵入すると、酸化珪素の融点を下げ、溶化した酸化珪素が外部に噴出した結果生じたものであると思われた。一方、タンタル層をある厚さ以上存在させることで、鉛の拡散をタンタル層において阻止し、酸化珪素層まで至らないようにすることが可能であることが見出された。たとえ鉛の侵入があつても、酸化珪素の融点が少なくとも結晶化温度以下まで低下しなければ空洞の発生は阻止は可能と考えられることから、このタンタル層による鉛の酸化珪素層への侵入の阻止は完全におこなわれなくともよい。しかしながら、良好な特性の圧電膜を得るためには圧電膜前駆体をある程度高温で結晶化させることが好ましい。よって鉛の酸化珪素層への侵入はできる限り阻止することが好ましく、タンタル層の厚さは液体噴射ヘッドの性能を損なわない範囲で厚く設けられるのが、一般的には好ましいといえる。その好ましい厚さは上記したとおりである。

【0029】また、本発明において圧電素子を形成する下電極104および上電極106は、圧電素子の電極として慣用されているものを利用することができ、例えば白金および白金合金ならびに金を好ましく用いることができる。その厚さは適宜決定されてよいが、0.05~2 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、下電極とタンタル層との間に第一の中間層が設けられてなる。この第一の中間層を存在させることによって、下電極とタンタル層との密着性が改善され、下電極とタンタル層との剥離を有効に防止することができる。第一の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの断面拡大図は図3に示されるとおりであり、図中で第一の中間層は210で示される層である。本発明の好ましい態様によれば、この第一の中間層は、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなる。さらに、別の本発明の好ましい態様によれば、この第一の中間層は、タンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物を含んでなる。ここで、白金族とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、および白金が挙げられ、白金が好ましい。タンタルと白金との合金組成は、好ましくは80:20~5:95程度である。下電極が白金からなる場合、タンタル:白金=30:70程度の合金がその密着性の向上の観点から最も好ましいものの一つである。

【0031】本明細書において、「層がある金属を含んでなる」とは、層を構成する金属自体が層として存在している場合のみならず、金属が近接する層と互いに分散または隣接する層に侵入して明確な層を構成しない状態で存在している場合をも包含する意味の用いこととす

る。従って、この第一の中間層の厚さを明確に規定できない場合もあるが、500オングストローム以下とされるのが好ましく、より好ましくは50~200オングストローム程度である。

【0032】さらに本発明の好ましい態様によれば、下電極と圧電膜との間に第二の中間層が設けられてなる。この第二の中間層を存在させることによって、下電極と圧電膜との密着性が改善され、下電極と圧電膜の剥離を有効に防止することができる。第二の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの断面拡大図は図4に示されるとおりであり、図中で第二の中間層は220で示される層である。なお、第一の中間層210と第二の中間層220とが同時に設けられてもよく、このような液体噴射ヘッドも本発明に含まれる。本発明の好ましい態様によれば、この第二の中間層は、酸化チタンを含んでなる。また、別の本発明の好ましい態様によれば、この第二の中間層は、タンタル、ニッケル、および白金族から選択される金属と、チタンとの合金の酸化物を含んでなる。ここで、「層がある金属を含んでなる」との意味は上記した通りである。また、第二の中間層においてもその厚さを明確に定義できない場合もあるが、後記する製造法において圧電膜の結晶化前の状態で、150オングストローム以下とされるのが好ましく、より好ましくは50~100オングストローム程度である。

【0033】この第二の中間層を設けた結果、下電極と圧電膜の密着性が改善された以外に、意外にも圧電膜の結晶組織を一般的な球形の結晶粒とするのが得られた。そして、本発明による液体噴射ヘッドにおける圧電素子の電圧歪み定数 $d_{31}$ の改善がみられた。図5

(a)は、本発明による液体噴射ヘッドにおける圧電膜の結晶組織の断面拡大模式図である。圧電膜105は第二の中間層220の界面から一般的な球形の結晶粒501により構成されてなる。一方、図5(b)は、第二の中間層220が存在しない場合の圧電膜の結晶組織の断面拡大模式図である。ここで、圧電膜105は下電極104の界面から一定の厚さの柱状の結晶粒502が形成され、その上部に球形の結晶粒501が形成されてなる。

【0034】本発明による液体噴射ヘッドは、例えば次のような態様で用いることができる。図6は本発明による液体噴射ヘッドの実装構造の概念図である。圧電素子および液室が形成された第一の基板101と、液体流路108が形成された第二の基板107とを接合し、ノズル109と液体導入孔304が形成される。液体導入孔304側を基板301で囲み、液体室303が形成される。この液体室303には外部から液体が供給される。基材301は実装基板302に取り付けられる。

【0035】また、図7(a)および(b)は、本発明による液体噴射ヘッドの実際の使用態様の平面図および断面図である。図中の液体噴射ヘッドは、液体流路108を形成した第二の基板107に、ノズル401を形成

し、第一の基板101を接合した構成となっている。このような構成とすることにより、図4(a)に示すように液室102を千鳥状に配置し、しかもノズル401を一直線上に配置することが可能となる。従って、ノズル401の配列ピッチを液室102の配列ピッチの半分とすることができ、液室寸法を100 $\mu$ mとした場合、ノズルを400 $\mu$ m程度の密度で配置することが可能となる。すなわち、ノズルの更なる高密度化が可能となる点で有利である。

【0036】液体噴射ヘッドの製造

さらに、本発明による液体噴射ヘッドの製造法を以下に説明する。図8(a)、(b)、および(c)は、第一の基板101に圧電素子及び液室を形成するまでの製造工程を示す断面図である。なお、この断面図において、紙面に垂直な方向が液室の奥行き方向となる。

【0037】単結晶珪素からなる第一の基板101を、約1100~1200 $^{\circ}$ Cの温度に加熱して熱酸化し、基板101の両面に厚さ約3000~5000オングストロームの酸化珪素層201を形成する。次に、基板101の片面からホウ素を1000 $^{\circ}$ Cで酸化珪素層201の下部に拡散させ、振動基板202を形成する。得られた基板101の両面にフォトリソグラフィを形成し、振動板103を設けた側と反対側の表面に開口部を設ける。酸化珪素層201を弗酸および弗化アンモニウムの水溶液で開口部を処理し、開口部204を形成する。

【0038】続いて、第一の基板101の酸化珪素層201上に、タンタル層203、下電極104、そして圧電膜105、更には場合によって第一の中間層210および/または第二の中間層220を形成する。これらの形成は慣用されている種々の薄膜作製手法を利用して行われてよい。好ましい薄膜作製手法としてはスパッタリング法、化学気相成長(CVD)法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0039】ここで、第一の中間層として、タンタルと白金族またはチタンとの合金、もしくはチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成しても、後記する圧電膜前駆体の結晶化の工程により酸化され、最終的にはタンタルと白金族またはチタンとの合金の酸化物、もしくは酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンからなる層に変換され、その際、層の厚さを増加させる。従って、液体噴射ヘッドの製造にあたり、タンタルと白金族またはチタンとの合金、ならびにチタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成する場合、層の厚さの増加を勘案し、最終的な層の厚さが前記したような値となるよう考慮する必要がある。チタン、クロム、ニッケル、およびタングステンからなる群から選ばれる金属を含んでなる層を形成する場合、好ましくは50~200オングストローム以下とすることで圧電膜前駆体

の結晶化後に500オングストローム以下の第一の中間層を得ることができる。一方、酸化チタン、酸化クロム、酸化ニッケル、または酸化タングステンを含んでなる層は圧電膜前駆体の結晶化の前でその膜厚をほとんど変化させない。従って、その厚さは圧電膜前駆体の結晶化の工程前で500オングストローム以下とされてよい。

【0040】さらに、形成しようとする層が合金である場合、多元同時スパッタリング法、所望の組成の合金ターゲットを用いたスパッタリング法により合金層を形成してもよい。さらには酸素ガスを含む雰囲気中で反応性スパッタリング法により直接酸素を含有するタンタル-白金合金層を形成してもよい。

【0041】また、圧電膜の形成は、次のように行われるのが好ましい。

【0042】まず、特定成分のPZT焼結体をスパッタリングのターゲットとして用い、電極膜上（場合によって第二の中間層上）にスパッタリングによりアモルファス状の圧電膜前駆体膜を形成する。

【0043】次のこのアモルファス状の前駆体を加熱し結晶化し、焼結させる。この加熱は酸素雰囲気中（例えば、酸素中、または酸素とアルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス中）において、2段階に分けて行われるのが好ましい。すなわち、第一の加熱工程においては、アモルファス状の前駆体を結晶化させる。そして、第二の加熱工程においては、生じた結晶粒を成長させ、さらに結晶粒同士の焼結を促進させる。具体的には、第一加熱工程は酸素雰囲気中で前駆体膜を好ましくは500~700℃の温度で加熱する。加熱によって前駆体膜を結晶化させる。この第一加熱工程は、前駆体膜が均質に結晶化した時点で終了されてよい。続いて、第二加熱工程は、結晶化した膜を750~1100℃で加熱する。

【0044】第一加熱工程と第二加熱工程とは、連続して行われてもよく、また第一加熱工程の後、膜を室温まで冷却した後、第二加熱工程が行われてもよい。

【0045】以上のようにして図8（a）に示される構造が得られる。

【0046】以上のように形成された圧電膜105をホウ弗酸水溶液により、さらに下電極104を王水水溶液によって処理して不要な部分を除いた後、圧電膜105の上にさらに上電極106を設け、圧電素子を形成する。その結果基板は図8（b）に示される構造となる。

【0047】この基板の圧電素子上に、例えば感光性樹脂からなる保護膜204を形成する。必要に応じて、その保護膜の一部を取り除き電極取り出し部とされてよい。

【0048】続いて、保護膜205を形成した基板への液室102の形成は、例えば珪素基板101を溶解可能な溶液、例えば水酸化カリウム水溶液に浸漬し、酸化珪素層201の開口部204から単結晶珪素基板101を

エッチングすることにより行うことができる。そして、酸化珪素層201を弗酸と弗化アンモニウムの水溶液でエッチング除去して、図8（c）に示される構造の第一の基板を得ることができる。

【0049】この第一の基板を、図1に示されるような液体流路108が形成された第二の基板107を接合させ、液体噴射ヘッドが得られる。

【0050】なお、以上の液体噴射ヘッドの製造にあたり、単結晶珪素からなる第一の基板の結晶の面方位を考慮するのが好ましい。その好ましい具体的手法については、W093/22140号公報に開示がある。

【0051】

【実施例】本発明を以下の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】なお、特に断らない限り、本実施例中において、図1に示される各寸法を、液室102について $L=100\mu\text{m}$ および $W=15\text{mm}$ 、下電極104について $L_1=118\mu\text{m}$ および $W_1=17\text{mm}$ 、圧電膜105について $L_p=88\mu\text{m}$ および $W_p=16\text{mm}$ 、上電極106について $L_u=82\mu\text{m}$ および $W_u=15.8\text{mm}$ とした。また、液体流路108の断面は40 $\mu\text{m}$ 角とした。

【0053】実施例1

両方位（110）の単結晶珪素からなる第一の基板を1100℃で熱酸化し、基板の両面に酸化珪素層を厚さ500オングストローム形成した。次に、基板の片面からホウ素を1000℃で酸化珪素層の下部に拡散させ、振動板を形成した。振動主板の厚さは1 $\mu\text{m}$ 、ホウ素の濃度は1020 $\text{cm}^{-3}$ とした。

【0054】次に基板の両面にフォトレジストを形成し、振動板を設けた側とは反対側の表面にフォトレジストを取り去り、弗酸と弗化アンモニウムの水溶液によって酸化珪素層をエッチングし、開口部を形成した。この時開口部の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を

【0055】

【外1】

<112>

または

【0056】

【外2】

<112>

方向とする。フォトレジストを剥離した後、基板の振動板側に、タンタル層、第一の中間層、下電極、そして圧電膜を順に次のように積層した。すなわち、振動板側の酸化珪素層上に、スパッタリング法によって、金属タンタルを200、500、600、または1000オングストロームの厚さに形成し、その後チタンを50オングストローム、さらに白金を2000オングストロームの厚さに形成した。



【0057】更に、組成  $Pb0.95Sr0.05Zr0.28Ti0.35Mg0.123Nb0.247O3$  (90mol%) +  $PbO$  (10mol%) で示される焼結体をターゲットとして用い、アルゴン雰囲気中で、基板の加熱なしに高周波スパッタリング成膜を行った。そして、厚さ  $3\mu m$  の圧電膜前駆体を基板上に形成した。次に圧電膜前駆体が形成された基板を、酸素雰囲気中で  $650^\circ C$  で1時間、さらに  $900^\circ C$  で1時間、焼結した。焼結後、圧電膜をホウ弗酸水溶液により、また下電極を王水水溶液によりエッチングすることでパターニングした。

【0058】さらに圧電膜上に、スパッタリング法により密着層および上電極としてチタンを厚さ  $50$  オングストローム、そして金を厚さ  $2000$  オングストローム 形成し、この後ヨウ素とヨウ化カリウム の水溶液でエッチングすることによりパターニングした。

【0059】得られた基板の圧電素子が形成された面上に、感光性ポリイミドからなる保護膜を厚さ  $2\mu m$  に形成し、電極取り出し部の保護膜を、現像により取り除き、 $400^\circ C$  で熱処理を行った。

【0060】次に、保護膜を形成した圧電素子側の面を治具により保護し、水酸化カリウム 水溶液に浸せきし、酸化珪素層の開口部から単結晶珪素基板の異方性エッチングを行い、液室  $102$  を形成した。この時、単結晶珪素基板の面方位が  $(110)$  であり、更に開口部の奥行き方向が

【0061】

【外3】

<112>

または

【0062】

【外4】

<112>

方向であるから、液室の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を  $(111)$  面とすることができる。水酸化カリウム 水溶液を用いた場合、単結晶珪素の  $(110)$  面と  $(111)$  面とのエッチングレートの比は  $300:1$  程度となり、 $300\mu m$  の深さの溝を、サイドエッチングを  $1\mu m$  程度に抑えて形成することができた。基板を前記治具に固定したまま、基板に接している酸化珪素層を弗酸と弗化アンモニウム の水溶液でエッチング除去し

【表2】

第2表

チタン層の厚さ (Å)		欠陥の有無	圧電膜表面の凹凸の有無
結晶化前	結晶化後		
50	100	無し	無し
200	500	無し	無し
500	1000	無し	有り
1000	1800	無し	有り

実施例3

て、第一の基板を完成させた。

【0063】得られた第一の基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察し、タンタル層の厚さおよび酸化珪素層中の空洞の有無を調べた。その結果は次の第1表に示される通りであった。

【0064】

【表1】

第1表

タンタル層の厚さ (Å)		SiO <sub>2</sub> 層の空洞
結晶化前	結晶化後	
200	420	有り
500	1000	有り
600	1200	無し
1000	2100	無し

また、圧電膜をEPMAで組成分析した結果、圧電膜中の鉛組成は18原子数%であった。さらにX線回折法により、圧電膜を分析したところ、金属タンタルは存在せず、五酸化タンタルの結晶相と、五酸化タンタル-酸化鉛化合物の結晶相が混在していることが確認された。

【0065】上記のようにして得られたタンタル層の厚さが  $600$  および  $1000$  オングストローム の第一の基板を、プラスチックを射出成形することにより、液体流路と一体形成した第二の基板と接合して、液体噴射ヘッドとした。この液体噴射ヘッドを用いて液体噴射実験を行った。液体として水系インク組成物を用い、圧電膜への印加電圧を  $15V$  としたとき、いずれの液体噴射ヘッドの場合も、ノズルから  $5mm$  離れた部分での液体噴射速度は  $15m/sec$  であった。

【0066】実施例2

圧電膜の結晶化前にタンタル層の上に形成されるチタン層の厚さを変えた以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。得られた基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察し、このチタン層と下電極である白金層との剥離の有無、圧電膜表面の凹凸の有無を調べた。その結果は、次の第2表に示されるとおりであった。

【0067】

タンタル層の厚さを  $1000$  オングストローム とし、さ

らにそのタンタル層の上に、第一の中間層としてタンタル-白金合金（タンタル：白金約50：50）を500オングストローム、さらに下電極として白金2000オングストロームを積層した以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。なお、タンタル-白金合金は、白金50オングストロームとタンタル50オングストロームとを交互にスパッタリング法で積層することにより形成した。200倍金属顕微鏡により圧電膜表面を観察し、さらに基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した。その結果、層の剥離、圧電膜表面の凹凸、および層中の空洞は観察されなかった。

#### 【0068】実施例4

第一の中間層としてチタン50オングストローム、下電極104として白金2000オングストロームと形成し、更にその上部に第二の中間層としてチタン50オングストロームを形成した以外は、実施例1と同様にして第一の基板を調製した。得られた基板についてのX線回折法によれば、第二の中間層に対応する部分から二酸化チタンの結晶からの回折線が観測された。また、さらに基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した。その結果、層の剥離、圧電膜表面の凹凸、および層中の空洞は観察されなかった。さらに操作電子顕微鏡の観察によれば、圧電膜は一樣な球形の結晶粒により構成されており、全く柱状の結晶粒は観察されなかった。また、この基板の圧電素子の圧電歪み定数 $d_{31}$ は170pC/Nであった。

【0069】比較のため、第二の中間層としてのチタン50オングストロームを形成しなかった以外は、上記と同様にして基板を調製した。その基板の破断面を走査電子顕微鏡により観察した結果、下電極との界面から5000オングストローム程度まで柱状の結晶粒が形成され、その上部に球形の結晶粒が形成されていた。さらに、この基板の圧電素子の圧電歪み定数 $d_{31}$ は150pC/Nであった。

面図である。

【図3】タンタル層と下電極との間にそれらの密着性を改善する第一の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの層構造の拡大断面図である。

【図4】下電極と圧電膜との間にそれらの密着性を改善する第二の中間層が設けられた液体噴射ヘッドの層構造の拡大断面図である。

【図5】図5(a)は、第二の中間層が設けられた結果、圧電膜の結晶構造が一樣な球形の結晶粒により構成された状態を表す模式図であり、図5(b)は、第二の中間層が設けられなかった結果、下電極との界面からある範囲で柱状の結晶粒が形成され、その上部に球形の結晶粒が形成された状態を表す模式図である。

【図6】本発明による液体噴射ヘッドの実際の使用態様を表す図である。

【図7】本発明による液体噴射ヘッドの別の実際の使用態様を示す図である。

【図8】図8は本発明による液体噴射ヘッドを構成する第一の基板の製造法を説明する図であり、図8(a)は珪素基板上に振動板、酸化珪素層、タンタル層、下電極、および圧電膜を形成した図であり、図8(b)は下電極、圧電膜、および上電極のパターンニングした状態を示す図であり、図8(c)は液室となる空間を形成し、かつ圧電素子の部分を保護膜204で覆った状態を示す図である。

#### 【符号の説明】

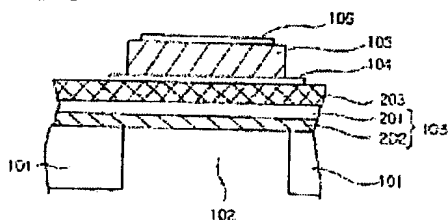
- 101 第一の基板（単結晶珪素基板）
- 102 液室
- 103 振動板
- 104 下電極
- 105 圧電膜
- 106 上電極
- 107 第二の基板
- 108 液体流路
- 109 ノズル
- 203 酸化タンタル層

#### 【図面の簡単な説明】

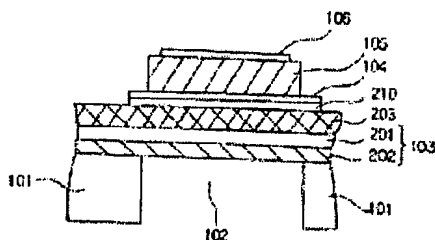
【図1】本発明による液体噴射ヘッドの斜視図である。

【図2】本発明による液体噴射ヘッドの層構造の拡大断

【図2】

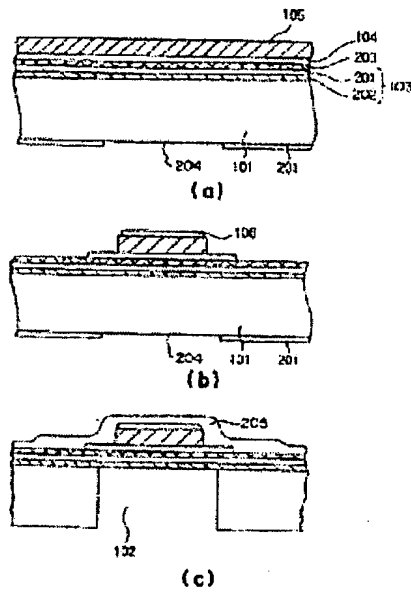


【図3】





【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6  
H01L 41/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 41/08

Z